

Del. to corresp. to 946, 651

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C09C 1/28, C08K 9/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22539 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06066 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1997 (03.11.97) (30) Prioritätsdaten: 196 47 294,6 15. November 1996 (15.11.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOHEISEL, Werner [DE/DE]; Gerstenkamp 19, D-51061 Köln (DE). HOLM, Reimer [DE/DE]; Am Katterbach 32, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT, D-51368 Leverkusen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: UV LIGHT ABSORBER, A MATRIX CONTAINING SAID ABSORBER, METHOD FOR FILTERING OUT ULTRAVIO- LET RADIATION AND USE OF UV LIGHT ABSORBERS (54) Bezeichnung: UV-LICHTABSORBER, EINE MATRIX, ENTHALTEND DIESEN UV-LICHTABSORBER, EIN VER- FAHREN ZUM HERAUSFILTERN ULTRAVIOLETTES STRAHLUNG UND DIE VERWENDUNG VON UV-LICHTABSORBERN (57) Abstract The present invention relates to a novel, substantially improved UV radiation absorber, which can be used in a wide ultraviolet spectral region (UVA and UVB, that is, a wavelength of approximately 250 nm to 400 nm), a matrix containing said UV light absorber, a method for protection against UV radiation and the use of UV light absorbers to reduce UV radiation harming synthetic materials, contents in transparent containers and sun protective agents in the field of cosmetics. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, wesentlich verbesserten UV-Licht absorber, der für einen breiten ultravioletten Spektralbereich (UVA und UVB, d.h. einer Wellenlänge von etwa 250 nm bis 400 nm) wirkt, eine Matrix, enthaltend diesen UV-Lichtabsorber, ein Verfahren zum Schutz vor der ultravioletten Strahlung und die Verwendung von UV-Lichtabsorbern zur Abschwächung schädlicher UV-Strahlung für Kunststoffe, für Inhalte von transparenten Behältern und für Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5 UV-Lichtabsorber, eine Matrix, enthaltend diesen UV-Lichtabsorber, ein Ver-  
fahren zum Herausfiltern ultravioletter Strahlung und die Verwendung von  
UV-Lichtabsorbern

10 Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen, wesentlich verbesserten UV-Licht-  
absorber, der für einen breiten ultravioletten Spektralbereich (UVA und UVB, d.h.  
einer Wellenlänge von etwa 250 nm bis 400 nm) wirkt, eine Matrix, enthaltend  
diesen UV-Lichtabsorber ein Verfahren zum Schutz vor der ultravioletten  
Strahlung und die Verwendung von UV-Lichtabsorbern zur Abschwächung  
schädlicher UV-Strahlung für Kunststoffe, für Inhalte von transparenten Behältern  
und für Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich.

15 Bekannt ist, daß UV-Strahlung schon in einer Intensität, wie sie vom Sonnenlicht  
auf die Erdoberfläche gelangt, für viele Substanzen schädigend wirkt. Bei Kunst-  
stoffen wie z.B. Polycarbonat, Polyurethan usw. werden durch UV-Bestrahlung  
Radikale gebildet, die das Material zersetzen. Dies äußert sich in einer zuneh-  
menden Vergilbung und Versprödung des Materials. Dieser Prozeß nimmt zwar  
mit zunehmender Wellenlänge stark ab, kann aber aufgrund der gleichzeitig zu-  
nehmenden spektralen Strahldichte des Sonnenlichtes an der Erdoberfläche bis  
20 heran zu einer Wellenlänge von etwa 400 nm nicht vernachlässigt werden. Aber  
auch andere Materialien, wie z.B. Holz, Farben, Beschichtungen können empfind-  
lich auf UV-Strahlung sein und müssen entsprechend geschützt werden. Viele  
Lebensmittel müssen bei Lagerung im Sonnenlicht in solchen Behältern aufbe-  
wahrt werden, die keine UV-Strahlung ins Innere durchlassen. Nicht zuletzt  
25 werden UV-Lichtabsorber für Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich benötigt,  
die auch im UVA-Bereich einen hohen Lichtschutzfaktor aufweisen, um die Haut  
optimal vor der für sie schädlichen UV-Strahlung zu schützen. In allen hier be-  
schriebenen Anwendungen ist ein hohes Absorptionsvermögen des einzusetzenden  
UV-Lichtabsorbers im gesamten UV-Bereich, d.h. einer Wellenlänge von etwa 250  
30 nm bis 400 nm bei gleichzeitiger hoher, möglichst farbneutraler Transparenz  
wünschenswert.

Ein UV-Lichtabsorber, wie er in den obigen Beispielen bei Außenanwendungen  
benötigt wird, kann durch Einbringen eines UV-Lichtabsorbers in das Volumen  
des zu schützenden Objektes oder durch eine UV-lichtabsorbierende Beschichtung  
35 seiner Oberfläche erreicht werden. Insbesondere bei einer Beschichtung von Poly-  
mermaterialien, wie z.B. Polycarbonat, muß die Abschirmung auch des UVA-

Lichtes annähernd vollständig sein, da sich ansonsten Abbauprodukte des Polymer in der Grenzschicht zwischen Beschichtung und Polymer anreichern können und diese Beschichtung somit vorzeitig abgelöst und zerstört wird.

5 Als UV-Lichtabsorber werden bisher meistens organische Verbindungen verwendet, die in dem relevanten Wellenlängenbereich eine molekulare Absorptionsbande aufweisen und nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren.

10 Nachteilig bei diesen Verbindungen ist ihre relativ geringe Witterungsbeständigkeit, d.h. sie können bei Bewitterung aus dem Substrat ausdampfen, auswaschen und/oder ausbleichen. Als Sonnenschutzmittel im Kosmetikbereich müssen zum Erreichen eines hohen Sonnenschutzfaktors relativ hohe Konzentrationen des UV-Lichtabsorbers verwendet werden, die bei einer zunehmenden Anzahl von Menschen allergische Reaktionen auslösen oder andere Unverträglichkeiten bewirken können.

15 Als UV-Lichtabsorber werden jedoch auch solche vorgeschlagen, die anorganische Festkörpermateriale in partikulärer Form enthalten und in Form einer Suspension als Schicht auf das zu schützende Material aufgebracht oder in dasselbe eingearbeitet werden. Diese anorganischen Partikel können je nach deren Größe und Wahl des Materials Bereiche des schädlichen UV-Lichtes absorbieren und/oder streuen. Dabei ist die Absorption der Streuung von Licht vorzuziehen, da insbesondere bei 20 einer Einarbeitung der Partikel in das zu schützende Material gestreute Photonen dieses weiterhin schädigen können. Weiter führt ein zu großer Streuanteil des Lichts zu einer Trübung des zu schützenden Materials. Aus Absorption and Scattering of Light by Small Particles, C. F. Bohren, D. R. Huffman, S. 93 bis 104 und 130 bis 141, 1983 ist bekannt, daß mit abnehmender Größe der Partikel deren 25 Absorptionsvermögen von Licht höher ist als deren Fähigkeit, Licht zu streuen. Für einen transparenten UV-Lichtabsorber sind also nur sehr kleine Partikel geeignet. Um auch Farblosigkeit des UV-Lichtabsorbers zu gewährleisten, muß das Material der Partikel eine Absorptionskante im Wellenlängenbereich zwischen etwa 300 nm und 400 nm besitzen. Nach WO 93/ 06164 eignen sich für eine solche Wirkung 30 Materialien mit einer Bandlücke zwischen 2,8 eV und 4,1 eV, was einem Wellenlängenbereich zwischen 303 nm und 445 nm entspricht. Für diesen Anwendungszweck werden aus dieser Materialklasse u.a. bereits  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiC}$  eingesetzt, siehe z.B WO 93/06164, WO 95/09895 und WO 92/21315.

UV-Lichtabsorber, die Partikel aus den oben genannten anorganischen Verbindungen enthalten, haben jedoch den Nachteil, daß aufgrund einer sich über weite Teile des UVA-Bereichs (320 nm bis 400 nm) erstreckenden Absorptionskante und/oder eines relativ kleinen absoluten Absorptionswirkungsquerschnittes hohe Partikelkonzentrationen notwendig sind, um Licht in dem gesamten UVA-Bereich genügend zu absorbieren. Die dadurch notwendigen hohen Partikelkonzentrationen haben dann aber eine größere Trübung zur Folge und bergen die Gefahr einer geringeren mechanischen Belastbarkeit der Polymermatrix.  $\text{TiO}_2$  als bisher bekanntestes UV-lichtabsorbierendes Partikel ist zudem photokatalytisch aktiv, so daß diese umhüllt werden müssen, um das zu schützende Medium nicht durch solche Radikalbildung zu schädigen, die von dem Partikel selbst initiiert wird.

Aus WO 96/16114 ist jedoch auch feinteiliges Silicium als UV-Lichtabsorber bekannt. Die dort beschriebenen Teilchen haben den Nachteil, daß deren UV-absorbierende Eigenschaften durch eine stattfindende Agglomeration nachlassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von UV-Lichtabsorbern, die die im Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde gefunden, daß UV-Lichtabsorber, enthaltend überwiegend Partikel aus Silicium und/oder aus festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 120 nm, wobei diese Partikel zusätzlich von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm umgeben sind, über vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich bei niedrigeren Partikelkonzentrationen, hohe Stabilität an Luft, hohe Umwelt- und Bioverträglichkeit und vollständige Abwesenheit von photokatalytischen Aktivitäten sowie das Herausfiltern von Licht im UVA- und UVB-Bereich mit hoher Effizienz, verfügen. Sie sind zur Einarbeitung in Polymermaterialien, in Beschichtungsmaterialien, in Farben, in Kosmetika und ähnlichen Materialien geeignet. Sie sind besonders nützlich, wenn diese Materialien dem Sonnenlicht ausgesetzt sind und sie sich selbst oder andere, darunter liegende Stoffe geschützt werden sollen.

Gegenstand der Erfindung sind daher UV-Lichtabsorber, die Partikel aus Silicium und/oder aus festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 120 nm, ent-

halten, wobei diese Partikel zusätzlich von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm umgeben sind.

Unter mittlerem Durchmesser ist das Maximum der Anzahlverteilung zu verstehen.

Bei elementarem Silicium handelt es sich um amorphes oder kristallines Silicium, bevorzugt um kristallines Silicium. Die Größe der Siliciumpartikel liegt vorzugsweise zwischen 1 nm und 120 nm, besonders bevorzugt zwischen 1 nm und 70 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 50 nm. Vorzugsweise weisen diese Partikel eine Größenverteilung mit einer maximalen Halbwertsbreite von 40 nm auf. Siliciumpartikel mit diesem mittleren Durchmesser werden vorzugsweise mittels Gasphasenreaktion (CVR) nach dem im US-A 5 472 477 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ebenfalls möglich ist die Herstellung gemäß J. Phys. Chem., 97, S. 1224 bis 1230 (1993), J. Vac. Sci. Technol. A10, S. 1048 (1992) sowie Int. J. Heat Mass Transfer 31, S. 2236 (1988).

Unter den Begriff feste Verbindungen fallen bei Raumtemperatur feste Verbindungen, wie z.B. Silicide,  $\text{CaSi}_2$  und/oder  $\text{BaSi}_2$ . Unter den Begriff Verbindungen in denen Silicium in stöchiometrischem Überschuß vorliegt, fallen vorzugsweise Verbindungen der Formel  $\text{Si}_x\text{Z}_{1-x}$  mit  $0,5 < x \leq 1$ , bevorzugt  $x > 0,7$  und  $Z = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Ge}, \text{Ca}, \text{Ba}$  und  $\text{Sr}$ . Die Anwesenheit anderer Materialien verschiebt die energetische Lage der Absorptionskante in gewissen Grenzen und modifiziert die Form der Kante. Als feste Verbindungen sind hierbei  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  oder  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, eine Kern-Hüllen-Struktur auf. Der mittlere Durchmesser der Partikel ist vorzugsweise kleiner als 120 nm, besonders bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner 50 nm ist. Diese weisen vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung mit einer maximalen Halbwertsbreite von 40 nm auf. Bevorzugt ist dabei, daß dieser aus einem Kern aus Titannitrid und einer Hülle aus Silicium besteht, wobei der Silicium-Volumenanteil mindestens 30 % je Partikel ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der UV-Lichtabsorber Hüllenpartikel in Form einer festen Verbindung, bestehend aus Silicium und solchen Materialien, die im roten Spektralbereich

( $600\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$ ) stärker absorbierend sind als die im blau-grünen ( $400\text{ nm} < \lambda < 550\text{ nm}$ ) Spektralbereich.

Die Herstellung der festen Verbindungen, inklusive derer mit Kern-Hüllen-Struktur kann z.B. durch eine thermische Zersetzung eines Silicium-enthaltenden Gases, wie z.B. Silanen, Organosilanen oder  $\text{SiCl}_4$ , durchgeführt werden, so daß ein Aerosol entsteht (siehe J. Phys. Chem., 97, S. 1224 bis 1230 (1973), J. Vac. Sci. Technol. A10, S. 1048 (1992)). Durch Beimischungen weiterer Gase, die beispielsweise Germanium oder Kohlenstoff enthalten, resultieren entsprechend stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen. Im Fall von festen Verbindungen mit einer Kern-Hüllen-Struktur wird zunächst der Kern mittels der zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt und anschließend mittels Zersetzung oder Reaktion in der Gasphase entsprechend zusammengesetzter Gase, wie z.B.  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{SiCl}_4$  zusammen mit  $\text{H}_2$ , die Hülle aufgebracht. Die thermische Zersetzung kann in einem Gasphasenreaktor, bevorzugt in einem CVR (Chemical Vapor Reaktion)-Reaktor, oder auch durch Laserabsorption (siehe Int. J. Heat Mass Transfer, 31, S. 2239 (1988)) stattfinden. Die thermische Zersetzung von Gasen eignet sich besonders zur Herstellung kristalliner Partikel. Ebenfalls möglich ist die Herstellung über ein PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)-Verfahren (siehe J. Vac. Sci. Technol., A10, S. 1048 (1992)). Im letzten Verfahren entstehen amorphe Partikel, die durch eine thermische Nachbehandlung kristallinisiert werden können (siehe Nanostructured Materials, Vol. 6, S. 493 bis 496 (1995)).

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Partikel kugelförmig. Teilchen mit einer Größe von unter 100 nm neigen bekannterweise in der Praxis zu einer verstärkten Agglomeration. Dadurch entsprechen die vorteilhaften optischen Eigenschaften der isolierten Einzelteilchen wie geringe Lichtstreuung und/oder Lage der Absorptionsbanden nicht den vorausgerechneten Werten. Es wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Teilchen des UV-Lichtabsorbers optisch wie nicht agglomerierte Einzelteilchen wirken. Die Teilchen sind in diesem Fall dann elektromagnetisch entkoppelt. Dadurch behält man also trotz Agglomeration der umhüllten Primärteilchen die optischen Eigenschaften von isolierten Teilchen. Die im UV-Lichtabsorber enthaltenen Siliciumteilchen sind vorzugsweise von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm, besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, umgeben. Vorteilhaft bei einer Silicium-Oxidschicht ist weiterhin, daß der Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich sehr ähnliche Werte hat wie die vor der UV-Strahlung zu schützenden Medien, wie z.B.: Polycarbonat, Polyurethan,

Wasser/Öl-Emulsionen etc. Dadurch verringert sich die lichtstreuende Wirkung und die Matrix bleibt transparent. Diese Oxidschicht kann z.B. durch Zudosierung von Sauerstoff in den CVR-Reaktor nach der Herstellung der Partikel erfolgen.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber zusätzlich Partikel aus Oxiden und/oder Nitriden von Metallen, die im roten Spektralbereich von  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  stärker absorbieren als im blau-grünen Spektralbereich von  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ . Als solche Zusätze kommen Partikel aus Titannitrid mit einem mittleren Durchmesser von 1 nm bis 400 nm, bevorzugt 10 nm bis 120 nm oder Agglomerate aus diesen Titannitrid-Primärpartikeln in  
10 Betracht. Deren Herstellung kann z.B. gemäß US-A 5 472 477 erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der UV-Lichtabsorber neben Silicium-Partikeln auch TiN-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 bis 120 nm. Dieser UV-Lichtabsorber wirkt sehr effektiv im UVA-Bereich und gewährleistet gleichzeitig eine Farbneutralität bei hoher Transparenz. Ebenfalls bevorzugt sind  
15 Zusätze in Form von Partikeln aus Aluminium-Natrium-Silikaten (Ultramarine Pigmente), z.B. erhältlich bei der Firma Nubiola S.A., unter der Bezeichnung Nubix<sup>®</sup> Pigmente. Weiterhin können sie als Zusätze blaue anorg. Farbpigmente z.B. aus Eisen(III)hexacyanoferrat(II) enthalten.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht der UV-Lichtabsorber vorzugsweise aus einer Mischung aus den Silizium enthaltenden Partikeln und aus Partikeln der folgenden Gruppe: Siliciumcarbid und/oder Oxiden der Metalle Titan, Cer, Wolfram, Zink, Zinn sowie Eisen. Durch solche Mischungen läßt sich die Absorptionskante insbesondere deren Steilheit manipulieren. Die Partikelgröße der zugemischten Partikel liegt vorzugsweise zwischen 1 nm und 200 nm. Auch  
25 diese sind u.a. nach dem in US-A 5 472 477 beschriebenen Verfahren erhältlich.

Der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber kann in der zu schützenden Matrix gleichmäßig dispergiert vorliegen, dort eingearbeitet sein (Matrixmodifikation), an der Oberfläche angereichert oder auf diese z.B. als Lack aufgetragen sein. Gegenstand der Erfindung ist zudem eine Matrix, enthaltend 0,001 bis 30 Atom-%  
30 mindestens eines erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorbers. Bei der Matrix handelt es sich um Kunststoffe, Beschichtungen, Lacke, Farben, Holz, Kosmetika und/oder Glas. In der zu schützenden Matrix liegt der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber bevorzugt in Anteilen von 0,01 % bis 10 % vor. Alle %-Angaben beziehen sich dabei auf Atomprozent.



Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zum Schutz vor ultravioletter Strahlung, wonach in das zu schützende Material mindestens ein erfindungsgemäßer UV-Lichtabsorber eingearbeitet oder auf dieses als Schutzschicht aufgetragen wurde. Geeignete Einarbeitungsverfahren sind z.B. Einrühren oder Eindispergieren. Das Auftragen der Schutzschicht kann ebenfalls nach gängigen Verfahren mittels Aufdampfen oder Aufstreichen erfolgen. Bei den zu schützenden Materialien (Matrix) handelt es sich z.B. um Kunststoffe, Beschichtungen, Lacke, Farben oder Holz. Kunststoffe können beispielsweise sein Polycarbonat, Polyurethan, Polyester, Polyimid, Polyamid und/oder Polyacrylnitril. Weiter kann durch die Einarbeitung in oder durch das Aufbringen einer Beschichtung auf die oben genannten Materialien, aber auch durch die Einarbeitung in oder das Aufbringen einer Beschichtung auf für UV-Licht unempfindliche Materialien wie z.B. Gläser, der Inhalt von Behältern, die aus diesen Materialien hergestellt sind, von einer schädlichen UV-Strahlung geschützt werden. Die erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorber sind darüber hinaus besonders nützlich in Kosmetika, um die Haut vor der schädlichen Wirkung des UV-Anteils in der Sonnenstrahlung zu schützen.

Um die vorteilhafte Wirkung der Erfindung zu demonstrieren, wurde die Extinktion bevorzugter UV-Lichtabsorber berechnet. Dazu wurde die Optische Dichte OD als Funktion des Teilchendurchmessers  $d$  und der Lichtwellenlänge  $\lambda$  berechnet. Sie ist wie folgt definiert:

$$OD(d, \lambda) = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{6}{\pi \cdot \ln(10)} \cdot \frac{C_{\text{ext}}(d, \lambda) \cdot c \cdot z}{d^3 \cdot \rho}$$

Dabei ist  $I_0$  die einfallende Lichtintensität,  $I$  ist die in  $180^\circ$  transmittierte Lichtintensität,  $C_{\text{ext}}$  ist der Extinktionswirkungsquerschnitt, der sich aus der Summe des Absorptionsquerschnittes  $C_{\text{Streu}}$  zusammensetzt,  $c$  ist die Konzentration der Partikel im Medium,  $z$  ist die Schichtdicke und  $\rho$  ist die Dichte des Partikelmaterials. Der Extinktionswirkungsquerschnitts  $C_{\text{ext}}$  für untereinander nicht wechselwirkende Einzelteilchen wurde mit Hilfe des bekannten Formalismus der Mie-Theorie berechnet (siehe z.B. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, S. 93 bis 104 (1983)). Zur Berechnung von  $C_{\text{ext}}$  als Funktion der Wellenlänge von Teilchen mit einem geringen Abstand untereinander, d.h. mit Berücksichtigung einer Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, wurde eine verallgemeinerte Mie-Theorie verwendet (siehe z.B. Applied Optics 32, 6173 (1993)). Die in diese

Berechnungen eingehenden materialabhängigen Parameter sind der komplexe Brechungsindex des betrachteten Materials und der Brechungsindex des umgebenden Mediums. Für das umgebende Medium wurde exemplarisch ein für Kunststoffe und Gläser typischer Wert von  $n_{\text{med}} = 1,55$  verwendet. Die Abhängigkeit der komplexen Brechungsindices von der Wellenlänge können je nach verwendeter Literaturquelle voneinander abweichen. Deshalb wurden für die hier vorgestellten Beispielrechnungen zunächst verschiedene Literaturquellen miteinander verglichen und die am zuverlässigsten erscheinenden verwendet. Im einzelnen wurden folgende Literaturquellen benutzt: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, S. 93 bis 104, 1983, WO 93/06164, WO 95/09895, WO 92/21315, Phys. Rev. B 27, 985 (1983), für  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ : E. Schmidt, Phys. Stat. Sol., 27, 57 (1968), für  $\text{TiO}_2$  (Rutil) in "Handbook of Optical Constants of Solids I" von E.D. Palik, Academic Press, 1985, S. 795, und für TiN: Surface Science 251, 200 (1991). Die Schichtdicke  $z$  beträgt für alle durchgeführten Berechnungen  $z = 1 \text{ mm}$ .

Fig. 1 gibt ein Beispiel für die UV-Schutzeigenschaften von kristallinen isolierten Siliciumteilchen wieder (Vergleich). Es wurde die Optische Dichte eines UV-Lichtabsorbers, bestehend aus kristallinem Silicium als Funktion der Wellenlänge für Teilchendurchmesser von 20 nm (4), 30 nm (3), 40 nm (2) und 50 nm (1) berechnet. Die Partikelkonzentration betrug  $c = 0,25 \text{ g/L}$ . Man erkennt, daß grundsätzlich alle Partikel mit einer Größe von weniger als 50 nm UV-Licht abschirmen. Insbesondere bei Partikelgrößen von 30 nm bis 50 nm wird selbst bei geringen Konzentrationen neben dem Licht des UVB Bereichs auch das des UVA-Bereichs sehr effektiv absorbiert, so daß darunterliegendes Material wirksam geschützt wird. So liegt beispielsweise die Transmission von 40 nm großen Partikeln bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 400 \text{ nm}$  bei 70 % und bei  $\lambda = 350 \text{ nm}$  bei 1,5 %. Durch Erhöhung der Konzentration lassen sich leicht sehr hohe Lichtschutzfaktoren auch für Partikel mit einem kleineren mittleren Durchmesser erreichen, um geringfügige Streuanteile weiter zu verringern. Zum Vergleich wurde auch das Extinktionsspektrum von Rutil- $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit einem Durchmesser von 20 nm in der gleichen Konzentration berechnet. Insbesondere im UVA-Bereich bleibt  $\text{TiO}_2$  deutlich hinter den lichtabsorbierenden Eigenschaften des Siliciums zurück. Um die gleiche Schutzwirkung zu erzielen, muß die Konzentration an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln um ein Vielfaches erhöht werden.

Fig. 2 zeigt die auf ein Einzelteilchen normierten Wirkungsquerschnitte  $Q$  für Absorption (1) und Streuung (2) als Funktion der Wellenlänge eines Agglomerats

aus reinen Silisiumteilchen, das aus 55 Primärteilchen (Si) mit einem Durchmesser von 20 nm besteht, die in zwei Schalen (wiederum aus reinem Silicium) um ein Zentralteilchen (aus Si) angeordnet sind. Für den normierten Wirkungsquerschnitt Q wurden folgende Gleichungen zugrunde gelegt:

- 5 im Falle der Absorption ((1) und (3))

$$Q = \frac{C_{\text{abs}}}{\frac{\pi d^2}{4}}$$

und im Falle der Streuung ((2) und (4))

$$Q = \frac{C_{\text{Streu}}}{\frac{\pi d^2}{4}}$$

- 10 mit der Maßgabe, daß  $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{Streu}}$  und  $C_{\text{ext}}$  gemäß Absorption and Scattering of Light by Small Particles, S. 93-104 (1983) und Applied Optics 32, 6173 (1993) berechnet wurde. Die Wirkungsquerschnitte für Absorption (aus Si) (3) und Streuung (4) eines erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorbers der gleichen geometrischen Form sind ebenfalls in Fig. 2 wiedergegeben. Die hier berechneten Si-Teilchen haben einen Durchmesser von 20 nm und eine Hülle mit einer Dicke  
15 von 25 nm. Man sieht deutlich, daß die Lichtstreuung gegenüber der Absorption bei den unbeschichteten Teilchen wesentlich dominanter ist als bei den beschichteten Teilchen. Der erfindungsgemäße UV-Lichtabsorber bewirkt also eine deutlich verringerte Trübung der Matrix.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist daher zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen UV-Lichtabsorber zum UV-Lichtschutz in Kunststoffen, Farben, Lacken, Glas oder Beschichtungen, als Selbstschutz oder zum Schutz eines darunterliegenden oder noch darin befindlichen UV-lichtempfindlichen Materials, in Holzschutzmitteln und/oder in Kosmetika.

- 25 Die Einarbeitung oder das Aufbringen auf das zu schützende Material kann nach gängigen Methoden erfolgen (siehe WO 95/09 895, WO 92/21 315 und EP-A 628 303).

**Patentansprüche**

1. UV-Lichtabsorber, dadurch gekennzeichnet, daß diese überwiegend Partikel aus Silicium und/oder aus festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, mit einem mittleren Durchmesser von kleiner als 120 nm, enthalten, wobei diese Partikel zusätzlich von einer Oxidschicht mit einer Dicke von 1 nm bis 300 nm umgeben sind.  
5
2. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, Verbindungen der Formel  $\text{Si}_x\text{Z}_{1-x}$  mit  $0,5 < x \leq 1$  und  $\text{Z} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Ge}, \text{Ca}, \text{Ba}$  und/oder  $\text{Sr}$  sind.  
10
3. UV-Lichtabsorber nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel kugelförmig sind.
4. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Verbindungen, in denen Silicium im stöchiometrischen Überschuß vorliegt, eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen.  
15
5. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß dieser aus einem Kern aus Titannitrid und einer Hülle aus Silicium besteht, wobei der Silicium-Volumenanteil mindestens 30 % je Partikel ist.
- 20 6. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese Partikel eine Größenverteilung mit einer maximalen Halbwertsbreite von 40 nm aufweisen.
7. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Partikel aus Oxiden und/oder Nitriden von Metallen enthält, die im roten Spektralbereich von  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  stärker absorbieren als im blau-grünen Spektralbereich von  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ .  
25
8. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen Partikel aus Titannitrid, mit einem mittleren Partikeldurchmesser

von 1 nm bis 400 nm bestehen oder Agglomerate aus diesen Titanitrid-Primärpartikeln sind.

9. UV-Lichtabsorber nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen Partikel Aluminium-Natrium-Silikate sind.
- 5 10. UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dieser zusätzlich Oxide von Eisen, Titan, Cer, Wolfram, Zinn und/oder Zink enthält.
11. Matrix aus Kunststoffen, Beschichtungen, Lacken, Farben, Holz, Kosmetika und/oder Glas, enthaltend 0,001 bis 30 Atom-% mindestens eines der UV-  
10 Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verfahren zum Schutz vor ultravioletter Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß in das zu schützende Material mindestens ein UV-Lichtabsorber nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 eingearbeitet oder auf dieses als Schutzschicht aufgetragen wird.
- 15 13. Verwendung von UV-Lichtabsorbern nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zum UV-Lichtschutz in Kunststoffen, Farben, Lacken, Glas oder Beschichtungen, als Selbstschutz oder zum Schutz des sich darunter befindlichen UV-lichtempfindlichen Materials in Holzschutzmitteln und/oder in Kosmetika.

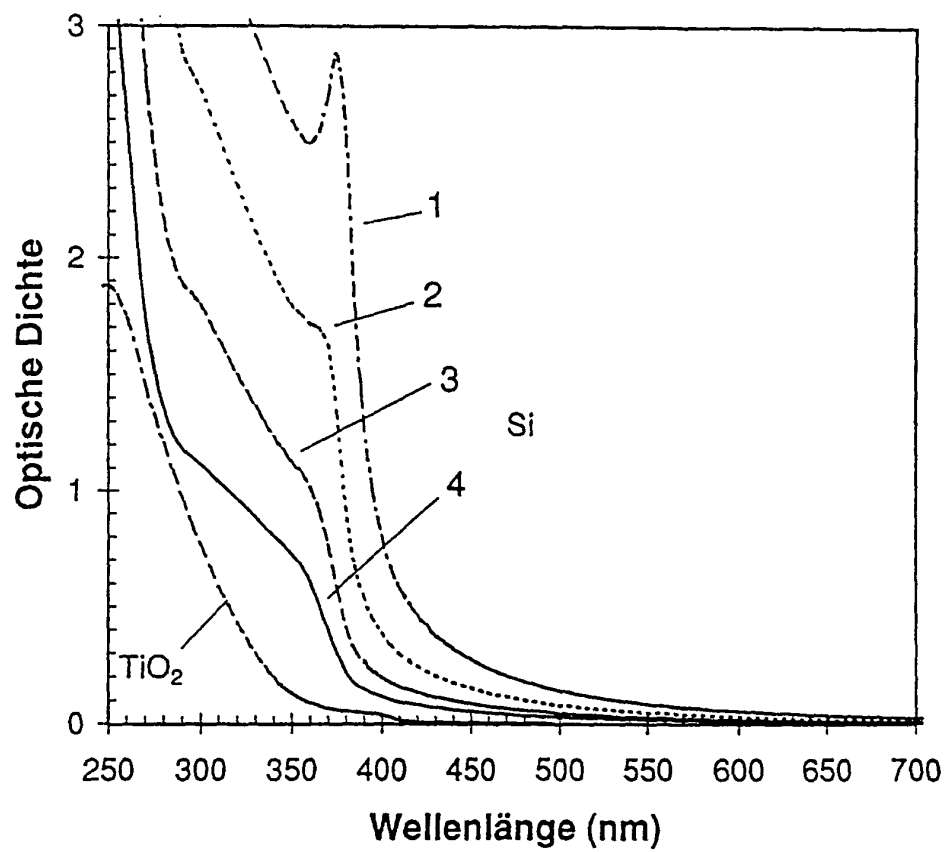
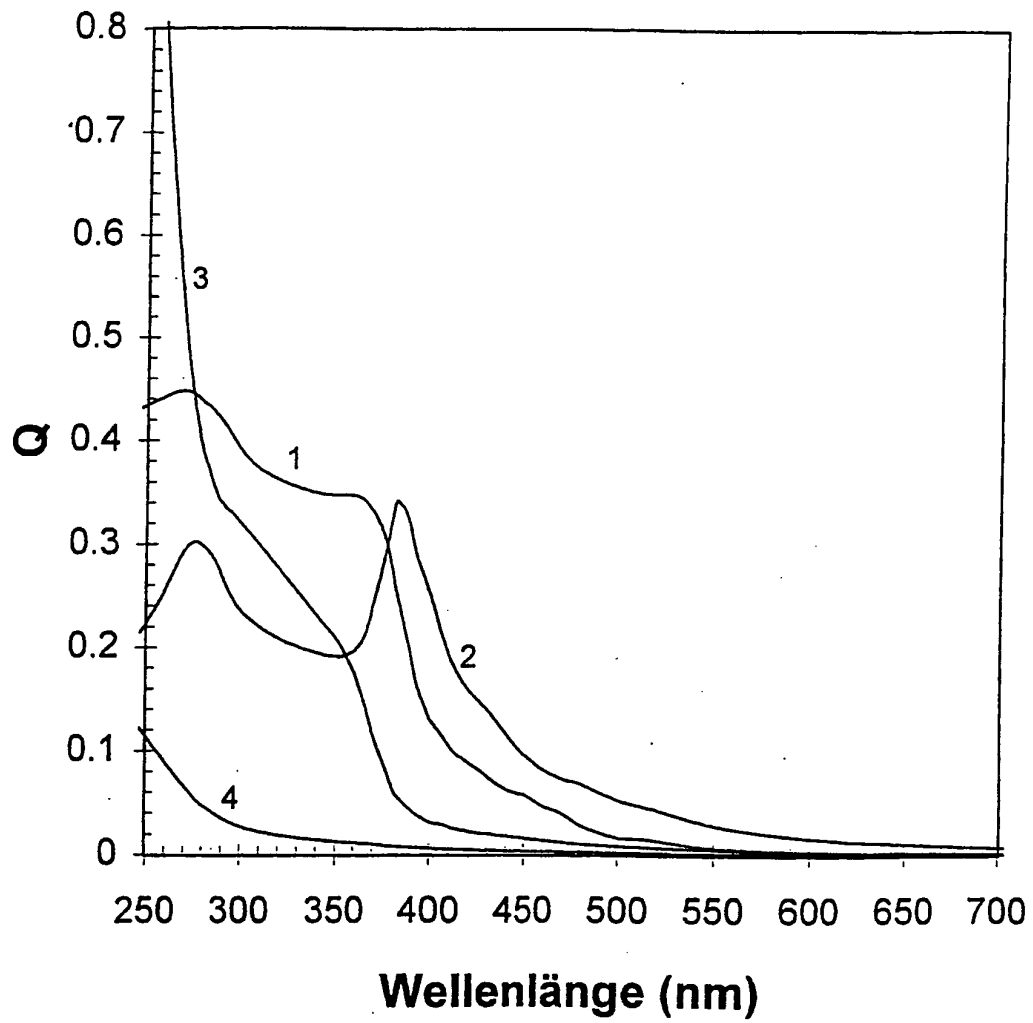
Fig. 1<sup>1/2</sup>

Fig. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06066

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C09C1/28 C08K9/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09C C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 42 14 719 A (STARCK H C GMBH CO KG) 11 November 1993 cited in the application see column 6, line 63 - column 7, line 6 ---	1-13
Y	GB 2 242 420 A (TIOXIDE GROUP PLC) 2 October 1991 see claims 1-8 ---	1-13
A	EP 0 393 857 A (TIOXIDE GROUP PLC) 24 October 1990 see claims 1-13 -----	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<b>* Special categories of cited documents:</b> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  19 March 1998		Date of mailing of the international search report  26/03/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Siemens, T



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4214719 A	11-11-93	IL 105592 A	05-12-96
		JP 6049514 A	22-02-94
		SE 9301466 A	05-11-93
		US 5472477 A	05-12-95
GB 2242420 A	02-10-91	NONE	
EP 0393857 A	24-10-90	AU 625765 B	16-07-92
		AU 5296490 A	25-10-90
		CA 2013224 A	20-10-90
		JP 2296726 A	07-12-90

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 97/06066

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 C09C1/28 C08K9/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C09C C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 14 719 A (STARCK H C GMBH CO KG) 11. November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 6	1-13
Y	GB 2 242 420 A (TIOXIDE GROUP PLC) 2. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1-8	1-13
A	EP 0 393 857 A (TIOXIDE GROUP PLC) 24. Oktober 1990 siehe Ansprüche 1-13	1-13
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  19. März 1998		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  26/03/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Siemens, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/06066

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4214719 A	11-11-93	IL 105592 A	05-12-96
		JP 6049514 A	22-02-94
		SE 9301466 A	05-11-93
		US 5472477 A	05-12-95
<hr/>			
GB 2242420 A	02-10-91	KEINE	
<hr/>			
EP 0393857 A	24-10-90	AU 625765 B	16-07-92
		AU 5296490 A	25-10-90
		CA 2013224 A	20-10-90
		JP 2296726 A	07-12-90
<hr/>			

*Loose  
Translation  
MD 98/22539*

UV light absorber, a matrix comprising this UV light absorber, a process for the filtering out of ultraviolet radiation and the use of UV light absorbers

5 The present invention relates to a novel, significantly improved UV light absorber which is active for a broad ultraviolet spectral range (UVA and UVB, i.e. a wavelength of from about 250 nm to 400 nm), to a matrix comprising this UV light absorber, to a method of protecting against ultraviolet radiation, and to the use of UV  
10 transparent containers and for sunscreens in the cosmetics field.

15 It is known that UV radiation, even at an intensity which reaches the earth's surface from sunlight, causes damage to many substances. In the case of plastics, such as, for example, polycarbonate, polyurethane etc., UV irradiation produces free radicals which destroy the material. This is evident from increasing yellowing and embrittlement of the materials. Although this process decreases greatly with increasing wavelength, it cannot be ignored because the spectral density of solar radiation on the earth's surface simultaneously increases up to a wavelength of about 400 nm. However, other materials, such as, for example, wood, paints and coatings, may also be sensitive to UV radiation and must be protected accordingly. Many foods, when stored in sunlight, have to be stored in containers which do not allow UV radiation to pass into the inside. Last but not least, UV light absorbers are required for sunscreens in the cosmetics sector; these also have a high light protection factor in the UVA region in order to provide the skin with optimum protection against harmful UV radiation. In all of the applications described here, high absorptivity of the UV light absorber to be used over the entire UV range, i.e. a wavelength of from about 250 nm to 400 nm, is desirable combined with a high transparency which is as neutral in colour as possible.

A UV light absorber, like that required in the above examples in the case of external applications, can be achieved by introducing a UV light absorber into the volume of

the object to be protected or by means of a UV light-absorbing coating of its surface. Particularly in the case of a coating of polymeric materials, such as, for example, polycarbonate, the screening, including that of UVA light, must be virtually complete since otherwise degradation products of the polymer can accumulate in the boundary  
5 layer between coating and polymer, and this coating is thus prematurely detached and destroyed.

The UV light absorbers which have been used in most cases hitherto are organic compounds which have a molecular absorption band in the relevant wavelength  
10 region and do not absorb in the visible spectral region.

A disadvantage of these compounds is their relatively low weathering resistance, i.e. when exposed to the weather, they can evaporate out, wash out and/or bleach out of the substrate. As sunscreens in the cosmetics sector, a high sunscreen factor can only  
15 be achieved using relatively high concentrations of the UV light absorber, which can trigger allergic reactions in an increasing number of people or can effect other incompatibilities.

Other UV light absorbers which have been proposed are, however, those which  
20 comprise inorganic solid materials in particulate form, and, in the form of a suspension, are deposited as a layer onto the material to be protected or are incorporated into the same. These organic particles can, depending on their size and choice of material, absorb and/or scatter regions of harmful UV light. In this connection, absorption is to be preferred over scattering of light since, particularly  
25 when the particles have been incorporated into the material to be protected, scattered photons can also damage it. In addition, excessive scattering of light leads to the material to be protected becoming hazy. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, C. F. Bohren, D. R. Huffman, p. 93 to 104 and 130 to 141, 1983, discloses that the smaller the size of the particles, their ability to absorb light is higher than their  
30 ability to scatter light. For a transparent UV light absorber, therefore, only very small particles are suitable. In order to also ensure that the UV light absorber is colourless,

particle concentrations, high stability in air, high environmental and biological compatibility and the complete absence of photocatalytic activity and the ability to filter out light in the UVA and UVB region with high efficiency. They are suitable for incorporation in polymeric materials, in coating materials, in paints, in cosmetics and similar materials. They are particularly useful when these materials are exposed to sunlight, and it is desired to protect the materials themselves or other underlying substances.

The invention thus provides UV light absorbers which comprise particles of silicon and/or of solid compounds in which silicon is present in stoichiometric excess, having an average diameter of less than 120 nm, these particles additionally being surrounded by an oxide layer having a thickness of from 1 nm to 300 nm.

Average diameter is taken to mean the maximum of the number distribution.

Elemental silicon is amorphous or crystalline silicon, preferably crystalline silicon. The size of the silicon particles is preferably between 1 nm and 120 nm, particularly preferably between 1 nm and 70 nm, very particularly preferably between 10 nm and 50 nm. These particles preferably have a size distribution with a maximum half-width of 40 nm. Silicon particles having this average diameter are preferably prepared using gas phase reaction (CVR) in accordance with the method described in US-A 5 472 477. Preparation is likewise possible in accordance with J. Phys. Chem., 97, p. 1224 to 1230 (1993), J. Vac. Sci. Technol. A10, p. 1048 (1992) and Int. J. Heat Mass Transfer 31, p. <sup>2237</sup>2236 (1988).

The term solid compounds includes compounds solid at room temperature, such as, for example, silicides,  $\text{CaSi}_2$  and/or  $\text{BaSi}_2$ . The term "compounds in which silicon is present in stoichiometric excess" preferably includes compounds of the formula  $\text{Si}_x\text{Z}_{1-x}$  where  $0.5 < x \leq 1$ , preferably  $x > 0.7$  and  $\text{Z} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Ge}, \text{Ca}, \text{Ba}$  and  $\text{Sr}$ . The presence of other materials shifts the energetic position of the absorption edge within certain

limits and modifies the shape of the edge. Preferred solid compounds in this connection are  $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$  or  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ .

5 In a preferred embodiment of the invention, the solid compounds in which silicon is present in stoichiometric excess have a core-shell structure. The average diameter of the particles is preferably less than 120 nm, particularly preferably less than 100 nm, very particularly preferably less than 50 nm. They preferably have a particle size distribution with a maximum half-width of 40 nm. It is preferred here for the core to consist of titanium nitride and the shell to consist of silicon, the amount by volume of  
10 silicon being at least 30% per particle.

In a further preferred embodiment of the invention, the UV light absorbers comprise shell particles in the form of a solid compound consisting of silicon and materials which absorb more strongly in the red spectral range ( $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) than  
15 those in the blue-green ( $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ ) spectral range.

The solid compounds, including those with a core-shell structure, can be prepared, for example, by thermal decomposition of a silicon-containing gas, such as, for example, silanes, organosilanes or  $\text{SiCl}_4$ , to form an aerosol (see J. Phys. Chem., 97, p. 1224 to 1230 (1973), J. Vac. Sci. Technol. A10, p. 1048 (1992)). The mixing in of  
20 further gases which, for example, comprise germanium or carbon, results in compounds having a corresponding stoichiometric composition. In the case of solid compounds having a core-shell structure, the core is firstly prepared by means of the above-described processes, and then the shell is applied by means of decomposition or  
25 reaction in the gaseous phase having a suitable composition of gases, such as, for example,  $\text{SiH}_4$  or  $\text{SiCl}_4$  together with  $\text{H}_2$ . The thermal decomposition can take place in a gas-phase reactor, preferably in a CVR (chemical vapour reaction) reactor, or else by laser absorption (see Int. J. Heat Mass Transfer, 31, p. 2239 (1988)). The thermal decomposition of gases is particularly suitable for the preparation of crystalline  
30 particles. Preparation is likewise possible using a PECVD (plasma enhanced chemical vapour deposition) process (see J. Vac. Sci. Technol., A10, p. 1048 (1992)). The latter

process produces amorphous particles which can be rendered crystalline by thermal post-treatment (see Nanostructured Materials, Vol. 6, p. 493 to 496 (1995)).

5 In a preferred embodiment, the particles are spherical. As is known, particles with a size below 100 nm in practice tend towards increased agglomeration. As a result, the advantageous optical properties of the isolated individual particles, such as low light scattering and/or position of the absorption bands, do not correspond to the previously calculated values. It has now been found that the novel particles of the UV  
10 light absorber do act, in optical terms, like non-agglomerated individual particles. In this case, the particles are then electromagnetically decoupled. As a result, despite agglomeration of the coated primary particles, the optical properties of the isolated particles are retained. The silicon particles present in the UV light absorber are preferably surrounded by an oxide layer having a thickness of from 1 nm to 300 nm, particularly preferably from 10 nm to 100 nm. In the case of a silicon-oxide layer, it  
15 is further advantageous that the refractive index in the visible spectral range has very similar values to the media to be protected against UV radiation, such as, for example: polycarbonate, polyurethane, water/oil emulsions etc. As a result the light-scattering effect is reduced and the matrix remains transparent. This oxide layer can be produced, for example, by metering oxygen into the CVR reactor following  
20 preparation of the particles.

In a preferred embodiment, the novel UV light absorber additionally comprises particles of oxides and/or nitrides of metals which absorb more strongly in the red spectral range from  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  than in the blue-green spectral range from  
25  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ . Suitable such additives are particles of titanium nitride having an average diameter of from 1 nm to 400 nm, preferably from 10 nm to 120 nm, or agglomerates of these titanium nitride primary particles. They can be prepared, for example, as in US-A 5 472 477. In a preferred embodiment, the UV light absorber comprises, in addition to silicon particles, also TiN particles having an average  
30 diameter of from 10 to 120 nm. This UV light absorber is very effective in the UVA range and simultaneously ensures colour neutrality and high transparency. Preference



is also given to additives in the form of particles of aluminium-sodium silicates (ultramarine pigments), e.g. available from Nubiola S.A. under the name Nubix® pigments. Other additives which may be present are blue inorganic coloured pigments, e.g. of iron(III) hexacyanoferrate(II).

5

In a further embodiment of the invention, the UV light absorber preferably consists of a mixture of the silicon-containing particles and of particles from the following group: silicon carbide and/or oxides of the metals titanium, cerium, tungsten, zinc, tin and iron. Such mixtures can be used to manipulate the absorption edge, in particular its steepness. The particle size of the admixed particles is preferably between 1 nm and 200 nm. These, too, can be obtained inter alia by the process described in US-A 5 472 477.

10

The novel UV light absorber can be uniformly dispersed in the matrix to be protected, be incorporated therein (matrix modification), be concentrated at the surface or be applied thereto, e.g. as a surface coating. The invention further provides a matrix comprising from 0.001 to 30 atom% of at least one novel UV light absorber. The matrix is a plastic, coating, lacquer, paint, wood, cosmetic and/or glass. The novel UV light absorber is preferably present in the matrix to be protected in amounts of from 0.01% to 10%. All percentages are atomic percentages.

20

The invention further provides a method of protecting against ultraviolet radiation, according to which at least one novel UV light absorber has been incorporated into the material to be protected or has been applied thereto as a protective layer. Suitable incorporation methods are, for example, stirring or dispersing. The protective layer can likewise be applied by common methods by means of vapour deposition or spreading. The materials (matrix) to be protected are, for example, plastics, coatings, lacquers, paints or wood. Plastics may, for example, be polycarbonate, polyurethane, polyester, polyimide, polyamide and/or polyacrylonitrile. Also, as a result of incorporation into or as a result of applying a coating to the abovementioned materials, but also as a result of the incorporation into or the deposition of a coating

25

30

onto materials insensitive to UV light, such as, for example, glass, it is possible to protect the contents of containers made from these materials against harmful UV radiation. The novel UV light absorbers are moreover particularly useful in cosmetics, for protecting the skin against the harmful effects of the UV region in solar radiation.

In order to demonstrate the advantageous effect of the invention, the extinction of preferred UV light absorbers has been calculated. For this, the optical density OD was calculated as a function of the particle diameter  $d$  and of the light wavelength  $\lambda$ . It is defined as follows:

$$OD(d, \lambda) = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{6}{\pi \cdot \ln(10)} \cdot \frac{C_{ext}(d, \lambda) \cdot c \cdot z}{d^3 \cdot \rho}$$

$I_0$  is the incident light intensity,  $I$  is the light intensity transmitted in  $180^\circ$ ,  $C_{ext}$  is the extinction activation cross section, which is the total absorption cross section  $C_{scatter}$ ,  $c$  is the concentration of the particles in the medium,  $z$  is the layer thickness and  $\rho$  is the density of the particle material. The extinction activation cross section  $C_{ext}$  for individual particles which do not interact with one another was calculated using the known Mie theory formulations (see e.g. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, p. 93 to 104 (1983)). To calculate  $C_{ext}$  as a function of the wavelength of particles at small separations, i.e. taking into consideration the particle-particle interaction, a generalized Mie theory was used (see e.g. Applied Optics 32, 6173 (1993)). The material-dependent parameters used in these calculations are the complex refractive index of the material under consideration and the refractive index of the surrounding medium. For the surrounding medium, a value typical for plastics and glass of  $n_{med} = 1.55$  has been used by way of example. The dependency of the complex refractive indices on the wavelength can differ from one to another depending on the literature source used. For this reason, for the example calculations presented here, various literature sources were firstly compared with one another and those which appeared most reliable were used. In detail, the following

literature sources were used: Absorption and Scattering of Light by Small Particles, p. 93 to 104, 1983, WO 93/06164, WO 95/09895, WO 92/21315, Phys. Rev. B 27, 985 (1983), for  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ : E. Schmidt, Phys. Stat. Sol., 27, 57 (1968), for  $\text{TiO}_2$  (rutile) in "Handbook of Optical Constants of Solids I" by E.D. Palik, Academic Press, 1985, p. 795, and for TiN: Surface Science 251, 200 (1991). The layer thickness  $z$  is for all calculations carried out is  $z = 1 \text{ nm}$ .

Fig. 1 gives an example of the UV protection properties of isolated crystalline silicon particles (comparison). The parameter measured was the optical density of a UV light absorber consisting of crystalline silicon as a function of the wavelength for particle diameters of 20 nm (4), 30 nm (3), 40 nm (2) and 50 nm (1). The particle concentration was  $c = 0.25 \text{ g/l}$ . It is known that, in principle, all particles with a size less than 50 nm screen UV light. Particularly in the case of particle sizes of from 30 nm to 50 nm, even at low concentrations, as well as light from the UVB region being absorbed, that from the UVA region is also very effectively absorbed, meaning that the underlying material is effectively protected. Thus, for example, the transmission of particles 40 nm in size is 70% at a wavelength of  $\lambda = 400 \text{ nm}$  and 1.5% at  $\lambda = 350 \text{ nm}$ . By increasing the concentration it is easily possible to achieve very high light protection factors even for particles having a relatively small average diameter in order to reduce minute scattered fractions further. For comparison purposes, the extinction spectrum of rutile- $\text{TiO}_2$  particles having a diameter of 20 nm in the same concentration was calculated, too. Particularly in the UVA region,  $\text{TiO}_2$  remains significantly behind the light-absorbing properties of silicon. In order to achieve the same protective effect, the concentration of  $\text{TiO}_2$  particles must be increased by a large factor.

Fig. 2 shows the activation cross sections  $Q$ , standardized for the individual particles, for absorption (1) and scattering (2) as a function of the wavelength of an agglomerate of pure silicon particles which consists of 55 primary particles (Si) having a diameter of 20 nm, which are arranged in two shells (again made from pure

silicon) around a central particle (of Si). For the standardized activation cross section Q, the following equations were taken as a basis:

In the case of absorption ((1) and (3))

5

$$Q = \frac{C_{\text{abs}}}{\frac{\pi d^2}{4}}$$

and in the case of scattering ((2) and (4))

$$Q = \frac{C_{\text{scatter}}}{\frac{\pi d^2}{4}}$$

10

with the proviso that  $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{scatter}}$  and  $C_{\text{ext}}$  was calculated according to Absorption and Scattering of Light by Small Particles, p. 93-104 (1983) and Applied Optics 32, 6173 (1993). The activation cross sections for absorption (of Si) (3) and scattering (4) of a novel UV light absorber of the same geometrical shape are likewise given in Fig. 2. The Si particles calculated here have a diameter of 20 nm and a shell with a thickness of 25 nm. It can be clearly seen that the light scattering, compared with absorption, is, in the case of uncoated particles, significantly more dominant than in the case of coated particles. The novel UV light absorber thus effects clearly reduced haze of the matrix.

20

The invention further provides for the use of the novel UV light absorbers for UV light protection in plastics, paints, lacquers, glass or coatings, as self-protection or for the protection of a UV light-sensitive material which lies underneath or is also present therein, in wood preservatives and/or in cosmetics.

25

Incorporation or deposition on the material to be protected can be carried out by common methods (see WO 95/09 895, WO 92/21 315 and EP-A 628 303).

Patent claims

1. UV light absorbers, characterized in that they largely comprise particles of silicon and/or of solid compounds in which silicon is present in stoichiometric excess, having an average diameter of less than 120 nm, these particles additionally being surrounded by an oxide layer having a thickness of from 1 nm to 300 nm.  
5
2. UV light absorbers according to Claim 1, characterized in that the solid compounds in which silicon is present in stoichiometric excess are compounds of the formula  $\text{Si}_x\text{Z}_{1-x}$  where  $0.5 < x \leq 1$  and  $\text{Z} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Ge}, \text{Ca}, \text{Ba}$  and/or  $\text{Sr}$ .  
10
3. UV light absorbers according to one of Claims 1 or 2, characterized in that the particles are spherical.  
15
4. UV light absorbers according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the solid compounds in which silicon is present in stoichiometric excess have a core-shell structure.  
20
5. UV light absorbers according to Claim 4, characterized in that it consists of a titanium nitride core and a silicon shell, the proportion by volume of silicon being at least 30% per particle.
- 25 6. UV light absorbers according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that these particles have a particle distribution with a maximum half-width of 40 nm.
- 30 7. UV light absorbers according to one or more of Claims 1 to 6, characterized in that it additionally comprises particles of oxides and/or nitrides of metals

which absorb more strongly in the red spectral range from  $600 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$  than in the blue-green spectral range from  $400 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$ .

- 5 8. UV light absorbers according to Claim 7, characterized in that the additional particles consist of titanium nitride having an average particle diameter of from 1 nm to 400 nm, or are agglomerates of these titanium nitride primary particles.
- 10 9. UV light absorbers according to Claim 7, characterized in that the additional particles are aluminium-sodium silicates.
- 15 10. UV light absorbers according to one or more of Claims 1 to 9, characterized in that it additionally comprises oxides of iron, titanium, cerium, tungsten, tin and/or zinc.
- 20 11. Matrix made from plastics, coatings, lacquers, paints, wood, cosmetics and/or glass comprising from 0.001 to 30 atom% of at least one of the UV light absorbers according to one or more of Claims 1 to 10.
- 25 12. Method of protecting against ultraviolet radiation, characterized in that at least one UV light absorber according to one or more of Claims 1 to 11 is incorporated into the material to be protected or is applied thereto as a protective layer.
13. Use of UV light absorbers according to one or more of Claims 1 to 11 for UV light protection in plastics, paints, lacquers, glass or coatings, as self-protection or for the protection of the underlying UV light-sensitive material, in wood preservatives and/or in cosmetics.